

# LiFePO<sub>4</sub> 的制备、结构与电性能研究

谢 辉<sup>1,2\*</sup>, 周震涛<sup>2</sup>

(1. 电子科技大学中山学院化学与生物系, 广东 中山 528402, 2. 华南理工大学材料科学与工程学院 广东 广州 510640)

**摘要:** 应用高速球磨-高温固相反应法于不同煅烧温度(400~700℃)下合成 LiFePO<sub>4</sub> 锂离子电池正极材料, X 射线衍射、扫描电镜和恒电流充放电等测试表明, 煅烧温度对合成的 LiFePO<sub>4</sub> 晶体结构、表面形貌以及电化学性能均有很大影响; 经 600℃ 煅烧得到的 LiFePO<sub>4</sub> 样品具有良好的充放电性能, 以 0.1C 倍率充放电, 首次放电比容量为 128.8 mAh/g, 第 15 次放电比容量为 129.1 mAh/g, 充放电效率在 99.7% 以上; 其高温充放电性能亦佳。

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料; 磷酸铁锂; 高温性能

**中图分类号:** TG 179

**文献标识码:** A

LiCoO<sub>2</sub> 是最早面世的锂离子电池正极材料, 但由于钴资源稀少、加之环境污染等因素而限制了它的广泛应用, 若以其它锂、过渡金属氧化物如 LiND<sub>2</sub>、LMnO<sub>2</sub> 以及 LMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等替代则分别存在制备困难、循环性能较差等缺点<sup>[1-3]</sup>。自 1997 年 Padhi 等报道锂离子能在 LMPO<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Ni, Mn 等) 中可逆地脱嵌后, 具有有序结构的橄榄石型正极材料磷酸铁锂 (LiFePO<sub>4</sub>) 就引起了人们极大的关注。LiFePO<sub>4</sub> 具有优良的热稳定性和安全性, 充放电效率高, 循环性能好, 而且价格便宜、无环境污染, 被认为是极有发展空间的锂离子电池正极材料<sup>[4-5]</sup>。本文应用高速球磨-高温固相反应法于不同煅烧温度下合成一系列 LiFePO<sub>4</sub> 锂离子电池正极材料, 并考察了合成温度对该材料的微观结构、表面形貌以及电化学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 LiFePO<sub>4</sub> 的制备

按物质的摩尔比为 1:1:0.5 依次称取 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 经高速球磨机球磨混匀后, 在氮气气氛中于 300℃ 下加热 8 h, 使之分解, 冷却后充分研磨, 在给定的压力下压成块, 再于

氮气气氛中分别在 400℃、500℃、600℃、700℃ 下煅烧 20 h, 冷却、研磨后得 LiFePO<sub>4</sub> 合成样品。

### 1.2 样品测试

样品的晶体结构分析使用 SMENS D500 型 X 射线衍射仪 (德国), 用 HITACHI S-550 型扫描电子显微镜 (日本) 作形貌分析。以 LiFePO<sub>4</sub> 作正极活性物质制成实验电池, 用 BS-9300 型二次电池性能检测仪 (广州电器科学研究所) 作充放电循环测试, 充电终止电压 4.3V (vs Li<sup>+</sup>/Li), 放电截止电压 2.8V, 测试温度分别为室温、40℃ 与 70℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的微观结构

图 1 示出在不同煅烧温度下所得 LiFePO<sub>4</sub> 的 XRD 图谱。如图所示, 400℃ 下煅烧合成的 LiFePO<sub>4</sub> 样品的杂相峰很明显, 对照标准 XRD 谱图可知<sup>[4]</sup>, 其杂相乃为 (NH<sub>4</sub>)LiHPO<sub>4</sub> 和 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。提高煅烧温度, LiFePO<sub>4</sub> 各晶面衍射峰强度增加, 这说明 LiFePO<sub>4</sub> 晶体的形成与生长与煅烧温度有很大关系, 表现为高温燃烧有利于晶体完善的生长。

### 2.2 样品的形貌

图 2 分别为在 400℃ (a)、500℃ (b)、600℃

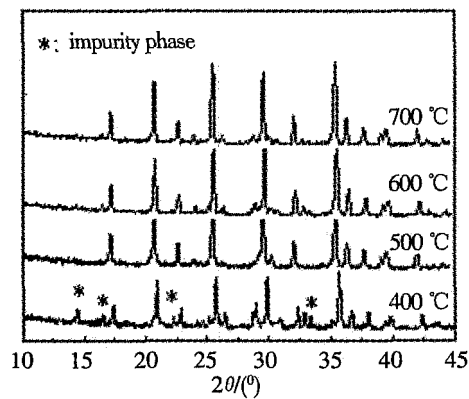


图 1 不同煅烧温度下合成的  $\text{LiFePO}_4$  样品 XRD 图谱  
Fig 1 XRD patterns of the  $\text{LiFePO}_4$  samples synthesized at different calcined temperature

(c)、700 (d)下煅烧 24 h 合成的  $\text{LiFePO}_4$  样品的扫描电镜照片. 可以看出, 400、500 下煅烧的样品粒径很小; 600 下煅烧的晶粒较为清楚; 而 700 下煅烧的晶粒较大, 棱角清晰. 显然随着煅烧温度的升高, 样品晶粒逐渐长大, 结晶度也逐渐升高.

2 3 样品的电性能

分别以不同煅烧温度下合成的  $\text{LiFePO}_4$  作正极活性物质组装实验电池, 以 0.1C 的倍率恒流充放电, 结果如图 3 所示. 图中示明, 随着煅烧温度

的升高, 首次充放电比容量增加, 其充放电效率也逐渐增大. 于 600 下煅烧得到的样品, 其充放电比容量出现最大值, 首次放电比容量达到  $128.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 库仑效率为 97.9%; 但对 700 下合成的样品, 其首次充、放电比容量反而有所降低, 为  $120.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 充放电库仑效率为 98.0%. 由此可见, 过高的合成温度, 将使样品的充放电性能转而变差.

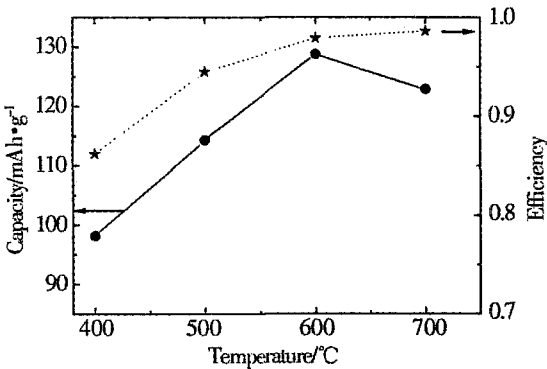


图 3 不同煅烧温度下合成的  $\text{LiFePO}_4$  放电比容量及其充放电效率  
Fig 3 Discharge capacity and charge-discharge efficiency of the  $\text{LiFePO}_4$  samples synthesized at different calcined temperature

图 4 给出以 600 煅烧的  $\text{LiFePO}_4$  样品作正极材料组装的实验电池, 于室温 0.1C 倍率下的恒电

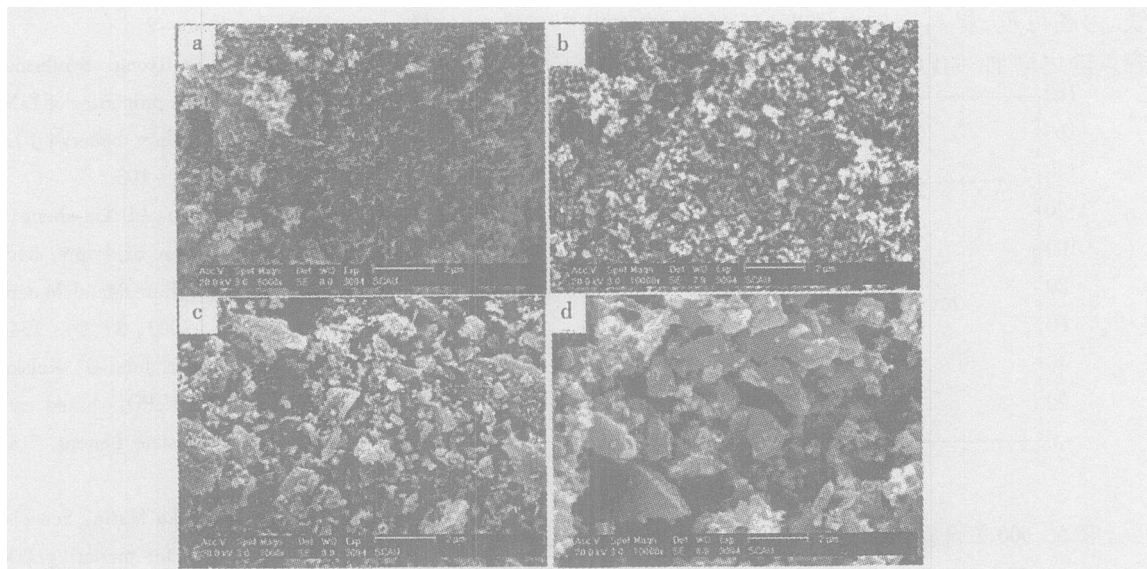


图 2 不同煅烧温度下合成的  $\text{LiFePO}_4$  样品 SEM 照片  
Fig 2 SEM micrographs of the  $\text{LiFePO}_4$  samples synthesized at different calcined temperature

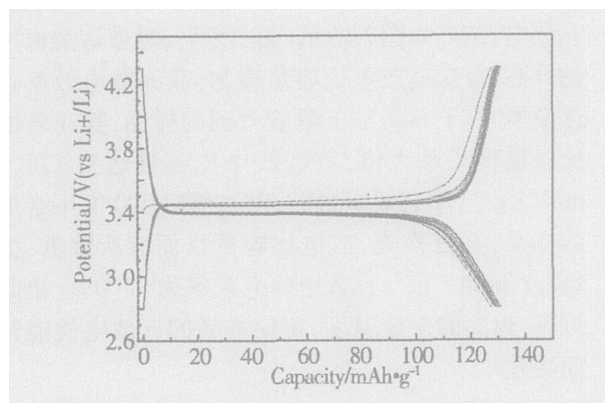


图 4 600 °C 合成的  $\text{LiFePO}_4$  循环充放电曲线 (室温测试)

Fig 4 Cycling charge-discharge curves of the  $\text{LiFePO}_4$  synthesized at 600 °C (room temperature)

流充放电曲线. 可以看出, 该  $\text{LiFePO}_4$  样品具有平坦的充放电电位平台和良好的充放电性能. 其充电电压平台在 3.5 ~ 3.6 V 之间, 放电电压平台在 3.40 ~ 3.30 V 之间, 并且充、放电过程电压变化非常平缓. 首次放电比容量为 128.8 mAh/g, 第 15 次放电比容量为 129.1 mAh/g, 比首次放电容量略有增加, 第 15 次充放电效率在 99.7% 以上. 这说明该  $\text{LiFePO}_4$  具有很好的充放电可逆性能.

图 5 示出以上实验电池 ( $\text{LiFePO}_4$ , 600 °C 合成) 分别在 40 °C 和 70 °C 温度下的恒电流充放电曲线. 由图可见, 提高充放电温度,  $\text{LiFePO}_4$  的放电比容量随之增加. 如以 0.1C 倍率充放电, 在 40 °C 下

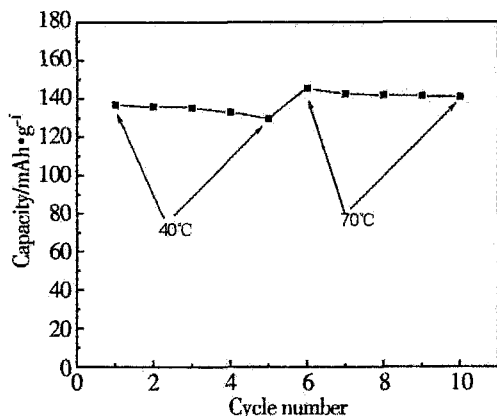


图 5 600 °C 合成的  $\text{LiFePO}_4$  高温放电容量随循环次数变化曲线

Fig 5 The high temperature discharge capacity during the continuous cycling of the  $\text{LiFePO}_4$  synthesized at 600 °C

的首次放电比容量为 136.8 mAh/g, 前 5 次平均放电比容量为 134.0 mAh/g 而在 70 °C 下, 首次放电比容量为 145.5 mAh/g, 前 5 次平均放电比容量为 142.6 mAh/g

### 3 结 论

1) 煅烧温度对  $\text{LiFePO}_4$  的电化学性能有很大影响, 经 400 °C、500 °C、600 °C 和 700 °C 高温煅烧合成的  $\text{LiFePO}_4$  试样, 其晶体结构、表观形貌以及充放电性能均有较大差异;

2) 应用高速球磨-高温固相反应, 在 600 °C 下可合成单一的橄榄石型晶体结构的  $\text{LiFePO}_4$ , 所得材料形貌规则、粒径分布均匀;

3) 经 600 °C 煅烧合成的  $\text{LiFePO}_4$  样品具有最高的放电容量和良好的循环性能, 以 0.1C 倍率充放电, 首次放电比容量为 128.8 mAh/g, 第 15 次放电比容量为 129.1 mAh/g, 充放电效率在 99.7% 以上;

4) 升高充放电温度对提高该材料的电性能有利, 例如分别在 40 °C 和 70 °C 下作充放电测试, 则其首次放电容量依次为 136.8 mAh/g 和 145.5 mAh/g

### 参考文献 (References):

- [1] CHEN Li-quan (陈立泉). Research progress in cathode materials of Li-ion battery [J]. Battery Bimonthly (in Chinese), 2002, 32 (1): 6 ~ 8
- [2] Song Myoung Youp, Lee Ryong. Synthesis by sol-gel method and electrochemical properties of  $\text{LiNiO}_2$  cathode material for lithium secondary battery [J]. J. Power Sources, 2002, 111 (1): 97 ~ 103
- [3] ZHOU Zhen-tao (周震涛), LI Xin-sheng (李新生). Studies on lithium manganese oxide prepared from melt-impregnation method [J]. Rare Metal Material and Engineering (in Chinese), 2003, 32 (2): 134 ~ 136
- [4] Andersson Anna S, Thomas John O, Kalska Beata, et al. Thermal stability of  $\text{LiFePO}_4$ -based cathodes [J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 2000, 3 (2): 66 ~ 68
- [5] Prosini Pier Paolo, Carewska Maria, Scaccia Silvera, et al. A new synthetic route for preparing  $\text{LiMnPO}_4$  with enhanced electrochemical performance [J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149 (7): A886 ~ 890

## The Synthesis, Structure and Electrochemical Performances of Lithium Iron Phosphate

XIE Hui<sup>1,2\*</sup>, ZHOU Zhen-tao<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry and Biology, Zhongshan Institute, University of Electronic Science & Technology of China, Zhongshan 528402, Guangdong, China, 2. College of Material Science & Engineering, South-China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

**Abstract:** The lithium iron phosphate cathode materials were synthesized by solid-state reaction combined high-rate ball milling under the temperature ranging from 400 to 700 . The crystalline structure, morphology of particles, and electrochemical performance of the sample were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and charge-discharge test. The results showed that the sintering temperature had great influences on the crystal structure, morphology and electrochemical performances of  $\text{LiFePO}_4$ . The sample synthesized under 600 showed the best charge-discharge performances with the first specific discharge capacity of 128.8 mAh/g and the 15<sup>th</sup> specific discharge capacity of 129.1 mAh/g at 0.1C rate, each charge-discharge cycling efficiency being 99.7%. Also the sample showed good electrochemical performances under higher temperatures.

**Key words:** Lithium-ion batteries, Cathode material, Lithium iron phosphate, High temperature performances